

IAP20 Rec'd PCT/PTO 14 DEC 2005

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The additive for side etching control of the copper printed wired board characterized by including the heterocyclic compound which has a carbonyl group or a carboxyl group.

[Claim 2] The additive for side etching control of the copper printed wired board characterized by including the compound which made ethyleneoxide add to the active hydrogen of the glycols which have the glycols or triple bond which has a triple bond.

[Claim 3] The additive for side etching control of the copper printed wired board characterized by including the alkali-metal salt of an alkyl sarcosine or an alkyl sarcosine.

[Claim 4] The additive for side etching control of the copper printed wired board characterized by including the anhydride of aromatic carboxylic acid.

[Claim 5] The additive for side etching control of the copper printed wired board characterized by including two or more sorts chosen from the group which consists of the alkali-metal salt of the compound which made ethyleneoxide add to the active hydrogen of the glycols which have the glycols or triple bond which has the heterocyclic compound which has a carbonyl group or a carboxyl group, and a triple bond, an alkyl sarcosine, or an alkyl sarcosine, and the anhydride of aromatic carboxylic acid.

[Claim 6] Said heterocyclic compound is the additive for side etching control of the copper printed wired board according to claim 1 or 5 characterized by being one sort chosen from the group which consists of a coumarin, a uracil, a nicotinic acid, iso cinchomeric acid, and a SHIDORAJIN acid, or two sorts or more.

[Claim 7] The compound which made ethyleneoxide add to the active hydrogen of the glycols which have the glycols or triple bond which has said triple bond is the additive for side etching control of the copper printed wired board according to claim 2 or 5 characterized by being one sort chosen from the group which consists of a 1,3-10-mol ethyleneoxide addition product of 2-butene-1, 4-diol, 2,4,7,9-tetra-methyl-5-decyne-4,7-diol, and 2,4,7,9-tetra-methyl-5-decyne-4,7-diol, or two sorts or more.

[Claim 8] The alkali-metal salt of said alkyl sarcosine or an alkyl sarcosine is the additive for side etching control of the copper printed wired board according to claim 3 or 5 characterized by being one sort chosen from the group which consists of the sodium salt or potassium salt of the sodium salt of an N-lauroyl sarcosine and an

N-lauroyl sarcosine or potassium salt, N-OIRERU sarcosine, and N-OIRERU sarcosine, or two sorts or more.

[Claim 9] The anhydride of said aromatic carboxylic acid is the additive for side etching control of the copper printed wired board according to claim 4 or 5 characterized by being one sort chosen from the group which consists of phthalic anhydride, trimellitic anhydride, and pyromellitic dianhydride, or two sorts or more.

[Claim 10] The additive for side etching control of the copper printed wired board according to claim 1 to 9 characterized by furthermore including at least one sort in thiazoles and triazoles.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the additive for side etching control of the copper printed wired board added by the etching reagent for the purpose of control of side etching in etching processing of a copper printed wired board.

[0002]

[Description of the Prior Art] A printed circuit is in the technique used for manufacture of the integrated circuit (IC) which accomplishes the nucleus of microelectronics. If it illustrates about the copper printed wired board which is one sort of the substrate with which the printed circuit was given, a copper printed wired board will paste up copper foil on front faces, such as a resin substrate which has electric insulation, or a glass substrate, and will produce the copper foil circuit of a desired pattern by photo etching further, for example.

[0003] The outline of photo etching is explained below. (a1) The film of etching resist (corrosion-resistant resin coat) is formed in the front face of the copper foil pasted up on the front face of a resin substrate. (a2) The photo mask created to the desired circuit pattern is beforehand exposed in piles on the front face of etching resist. (a3) A solution removes only the part which etching resist exposed. (a4) Dissolution removal only of the copper foil of the part which the above-mentioned etching resist was removed and was exposed is carried out by etching using the solution which dissolves only copper foil. (a5) The etching resist which remains on the circuit pattern of copper foil is removed, and the copper printed wired board which has a copper foil circuit pattern is produced.

[0004] Although the dry etching for which etching in the above-mentioned process

(a4) uses ion and the plasma in recent years may be applied, generally wet (sentiment) etching of spray etching which makes the above solutions inject by the fixed pressure from a spray nozzle is used abundantly. Since wet etching is isotropic etching, it has the description of being etched not only in the thickness direction of copper foil but in the direction parallel to a front face.

[0005] Drawing 2 is the fragmentary sectional view of the copper printed wired board 1 produced by wet etching. By wet etching with the description of isotropic etching, rather than the line spacing G1 of the circuit pattern with which etching resist 4 does not exist, only distance S spreads in parallel on the surface of copper foil, and the copper foil 3 pasted up on the resin substrate 2 is etched too much. Thus, copper foil 3 calls it side etching (or called an undercut) to be etched too much than said line spacing G1.

[0006] The distance S by which side etching is carried out in wet etching is influenced with the thickness of copper foil, and the line breadth of a circuit pattern, and becoming so large that the line breadth of a circuit pattern being so narrow that the thickness of copper foil being large is known.

[0007] According to the demand of an electron device miniaturization, the degree of integration of IC mounted in an electron device is increasing steadily. Therefore, since the line breadth of the circuit pattern used for IC becomes thin, controlling side etching which worsens precision of a circuit pattern so that it may become as small as possible is called for.

[0008] since such a problem is coped with, thickness (aspect ratio) of the copper foil to the line breadth of a circuit pattern is made small, or the approach of enlarging beforehand line breadth of the circuit which counts upon side etching generating and is formed of etching resist is taken — although kicked — the conductivity ability of a circuit, and detailed-izing of the line breadth of a circuit — being compatible — enough — ** — it is hard to say.

[0009] Moreover, there are JP,50-20950,B, JP,2-149684,A, JP,6-57453,A, etc. in the advanced technology about the inhibitor of side etching. JP,50-20950,B adds the constituent which contains thiourea, or its derivative and nonionic surface active agent in the ferric-chloride solution which is an etching reagent for side etching control, or the constituent which contains an anionic surfactant in said constituent further. JP,2-149684,A adds polyethylene polyamine in a ferric-chloride solution for side etching control. Moreover, JP,6-57453,A adds the constituent which contains polyamine compound and a polyethylene glycol in a ferric-chloride solution for side etching control, or the constituent which contains 2-amino benzothiazole system

compound in said constituent at a pan.

[0010]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, there are the following problems in the above-mentioned advanced technology. According to the demand of an electron device miniaturization, it is said as mentioned above that the degree of integration of IC will increase by 4 times in 2 thru/or three years. Control of much more side etching is called for corresponding to narrow-width-ization of the circuit pattern accompanying the increment in the degree of integration of IC advancing at an increasing tempo, and there is a problem of being hard to say that the side etching depressor effect is enough, in the side etching inhibitor which will be indicated by the advanced technology if an example is taken in such the present condition.

[0011] The purpose of this invention is offering the additive for side etching control of the copper printed wired board which is excellent in the side etching depressor effect in wet etching, and enables production of a detailed circuit pattern.

[0012]

[Means for Solving the Problem] This invention is the additive for side etching control of the copper printed wired board characterized by including the heterocyclic compound which has a carbonyl group or a carboxyl group.

[0013] Moreover, this invention is the additive for side etching control of the copper printed wired board characterized by including the compound which made ethyleneoxide add to the active hydrogen of the glycols which have the glycols or triple bond which has a triple bond.

[0014] Moreover, this invention is the additive for side etching control of the copper printed wired board characterized by including the alkali-metal salt of an alkyl sarcosine or an alkyl sarcosine.

[0015] Moreover, this invention is the additive for side etching control of the copper printed wired board characterized by including the anhydride of aromatic carboxylic acid.

[0016] Moreover, this invention is the additive for side etching control of the copper printed wired board characterized by being two or more sorts chosen from the group which consists of the alkali-metal salt of the compound which made ethyleneoxide add to the active hydrogen of the glycols which have the glycols or triple bond which has the heterocyclic compound which has a carbonyl group or a carboxyl group, and a triple bond, an alkyl sarcosine, or an alkyl sarcosine, and the anhydride of aromatic carboxylic acid.

[0017] Moreover, this invention is characterized by said heterocyclic compound being

one sort chosen from the group which consists of a coumarin, a uracil, a nicotinic acid, iso cinchomeronic acid, and a SHIDORAJIN acid, or two sorts or more.

[0018] Moreover, the compound which made ethyleneoxide add to the active hydrogen of the glycols which have the glycols or triple bond in which this invention has said triple bond is characterized by being one sort chosen from the group which consists of a 1,3-10-mol ethyleneoxide addition product of 2-butene-1, 4-diol, 2,4,7,9-tetra-methyl-5-decyne-4,7-diol, and 2,4,7,9-tetra-methyl-5-decyne-4,7-diol, or two sorts or more.

[0019] Moreover, this invention is characterized by the alkali-metal salt of said alkyl sarcosine or an alkyl sarcosine being one sort chosen from the group which consists of the sodium salt or potassium salt of the sodium salt of an N-lauroyl sarcosine and an N-lauroyl sarcosine or potassium salt, N-OIRERU sarcosine, and N-OIRERU sarcosine, or two sorts or more.

[0020] Moreover, this invention is characterized by the anhydride of said aromatic carboxylic acid being one sort chosen from the group which consists of phthalic anhydride, trimellitic anhydride, and pyromellitic dianhydride, or two sorts or more.

[0021] Moreover, this invention is characterized by including at least one sort in thiazoles and triazoles further.

[0022] If this invention is followed, the additive for side etching control of the copper printed wired board which is excellent in the side etching depressor effect in wet etching will be realized. Since side etching is remarkably controlled when it is added by the suitable range for the ferric-chloride solution which is for example, an etching solution and the additive for side etching control of the copper printed wired board of this invention is used for wet etching, the circuit pattern of detailed line breadth can be mostly etched as a design value. Production of a copper printed wired board which has the circuit pattern wired by high density with detailed line breadth by this is attained. Therefore, it can improve and the degree of integration of IC can be contributed to the miniaturization of an electron device.

[0023]

[Embodiment of the Invention] The additive for side etching control of the copper printed wired board which is the 1st gestalt of operation of this invention (it is only henceforth called for short the additive for side etching control) contains one sort chosen from the group which consists of the coumarin which is the heterocyclic compound which has a carbonyl group or a carboxyl group, a uracil, a nicotinic acid, iso cinchomeronic acid, and a SHIDORAJIN acid, or two sorts or more. To the ferric-chloride solution which is an etching solution, 200-5,000 ppm of the content are

added so that the range of 500–1,000 ppm may be satisfied preferably, and the additive for side etching control containing one sort chosen from the group which consists of a coumarin, a uracil, a nicotinic acid, iso cinchomeronic acid, and a SHIDORAJIN acid, or two sorts or more is used for wet etching.

[0024] The reason for range limitation of the content in the etching solution of the heterocyclic compound which has a carbonyl group or a carboxyl group is explained below. In less than 200 ppm, side etching depressor effect [in / in a content / wet etching] is not fully discovered. If a content exceeds 5,000 ppm, it will sometimes deposit [remaining to a ferric-chloride solution with un-dissolving, or], and will become the cause of making a spray nozzle blockading. Therefore, it could be 200–5,000 ppm.

[0025] The additive for side etching control which is the 2nd gestalt of operation of this invention contains one sort chosen from the group which consists of a 1,3–10-mol ethyleneoxide addition product of the 2,4,7,9-tetra-methyl-5-decyne-4,7-diol which is the compound which made ethyleneoxide add to the active hydrogen of the glycols which have 2-butine –1 which is the glycols which have a triple bond, 4-diol, 2,4,7,9-tetra-methyl-5-decyne-4,7-diol, and a triple bond, or two sorts or more.

[0026] 2-butine –1, 4-diol which are the glycols which have a triple bond, 2, 4, 7, the 9-tetramethyl-5-crepe de Chine –4, 7-diol and a triple bond To the active hydrogen of the glycols which it has, ethyleneoxide The additive for side etching control containing one sort chosen from the group which consists of a 1,3–10-mol ethyleneoxide addition product of the 2,4,7,9-tetra-methyl-5-decyne-4,7-diol which is the compound made to add, or two sorts or more To the ferric-chloride solution which is an etching solution, 200–5,000 ppm of the content are added so that the range of 500–1,000 ppm may be satisfied preferably, and it is used for wet etching.

[0027] The reason for range limitation of the content in the etching solution of the compound which made ethyleneoxide add to the active hydrogen of the glycols which have the glycols or triple bond which has a triple bond below is explained. In less than 200 ppm, side etching depressor effect [in / in a content / wet etching] is not fully discovered. If a content exceeds 5,000 ppm, it will sometimes deposit [remaining to a ferric-chloride solution with un-dissolving, or], and will become the cause of making a spray nozzle blockading. Therefore, it could be 200–5,000 ppm.

[0028] The additive for side etching control which is the 3rd gestalt of operation of this invention contains one sort chosen from the group which consists of the sodium salt or potassium salt of the sodium salt of the N-lauroyl sarcosine which is the

alkali-metal salt of an alkyl sarcosine or an alkyl sarcosine, and an N-lauroyl sarcosine or potassium salt, N-OIRERU sarcosine, and N-OIRERU sarcosine, or two sorts or more.

[0029] To the ferric-chloride solution which is an etching solution, 200–2,000 ppm of the content are added so that the range of 300–1,000 ppm may be satisfied preferably, and the additive for side etching control containing one sort chosen from the group which consists of the sodium salt or potassium salt of the sodium salt of an N-lauroyl sarcosine and an N-lauroyl sarcosine or potassium salt, N-OIRERU sarcosine, and N-OIRERU sarcosine, or two sorts or more is used for wet etching.

[0030] The reason for range limitation of the content in the etching solution of the alkali-metal salt of an alkyl sarcosine or an alkyl sarcosine is explained below. In less than 200 ppm, side etching depressor effect [in / in a content / wet etching] is not fully discovered. If a content exceeds 2,000 ppm, it will become remaining to a ferric-chloride solution with un-dissolving, or the cause of being although deposited, and making a spray nozzle blockading. Therefore, it could be 200–2,000 ppm.

[0031] The additive for side etching control which is the 4th gestalt of operation of this invention contains one sort chosen from the group which consists of the phthalic anhydride, trimellitic anhydride, and pyromellitic dianhydride which are the anhydride of aromatic carboxylic acid, or two sorts or more. To the ferric-chloride solution which is an etching solution, 500–3,000 ppm of the content are added so that the range of 1,000–2,000 ppm may be satisfied preferably, and the additive for side etching control containing one sort chosen from the group which consists of phthalic anhydride, trimellitic anhydride, and pyromellitic dianhydride, or two sorts or more is used for wet etching.

[0032] The reason for range limitation of the content in the etching solution of the anhydride of aromatic carboxylic acid is explained below. In less than 500 ppm, side etching depressor effect [in / in a content / wet etching] is not fully discovered. If a content exceeds 3,000 ppm, it will sometimes deposit [remaining to a ferric-chloride solution with un-dissolving, or], and will become the cause of making a spray nozzle blockading. Therefore, it could be 500–3,000 ppm.

[0033] The additive for side etching control which is the 5th gestalt of operation of this invention contains two or more sorts chosen from the group which consists of the alkali-metal salt of the compound which made ethyleneoxide add to the active hydrogen of the glycols which have the glycols or triple bond which has the heterocyclic compound which has a carbonyl group or a carboxyl group, and a triple bond, an alkyl sarcosine, or an alkyl sarcosine, and the anhydride of aromatic

carboxylic acid.

[0034] The heterocyclic compound which has a carbonyl group or a carboxyl group here It is one sort chosen from the group which consists of a coumarin, a uracil, a nicotinic acid, iso cinchomeric acid, and a SHIDORAJIN acid as mentioned above, or two sorts or more. The glycols which have a triple bond Moreover, 2-butene-1, 4-diol, It is one sort chosen from the group which consists of 2,4,7,9-tetra-methyl-5-decyne-4,7-diol, or two sorts. The compound which made ethyleneoxide add to the active hydrogen of the glycols which have a triple bond It is the 1.3-10-mol ethyleneoxide addition product of 2,4,7,9-tetra-methyl-5-decyne-4,7-diol. Moreover, the alkali-metal salt of an alkyl sarcosine or an alkyl sarcosine Sodium salt or potassium salt of an N-lauroyl sarcosine and an N-lauroyl sarcosine, It is 1 chosen from the group which consists of the sodium salt or potassium salt of N-OIRERU sarcosine and N-OIRERU sarcosine, or 2 or more. Moreover, the anhydride of aromatic carboxylic acid It is one sort chosen from the group which consists of phthalic anhydride, trimellitic anhydride, and pyromellitic dianhydride, or two sorts or more.

[0035] It is added to the ferric-chloride solution which is an etching solution so that the range the content of whose is 500-2,000 ppm may be satisfied, and the additive containing two or more sorts chosen from the group which consists of the alkali-metal salt of the compound which made ethyleneoxide add to the active hydrogen of the glycols which have the glycols or the triple bond which has the heterocyclic compound which has a carbonyl group or a carboxyl group, and a triple bond, an alkyl sarcosine, or an alkyl sarcosine, and the anhydride of aromatic carboxylic acid for side etching control be used for wet etching.

[0036] The reason for range limitation of the content in the etching solution of the constituent containing two or more sorts chosen from the group which consists of the alkali-metal salt of the compound which made ethyleneoxide add to the active hydrogen of the glycols which have the glycols or triple bond which has the heterocyclic compound which has a carbonyl group or a carboxyl group below, and a triple bond, an alkyl sarcosine, or an alkyl sarcosine, and the anhydride of aromatic carboxylic acid is explained. In less than 500 ppm, side etching depressor effect [in / in a content / wet etching] is not fully discovered. If a content exceeds 2,000 ppm, it will sometimes deposit [remaining to a ferric-chloride solution with un-dissolving, or], and will become the cause of making a spray nozzle blockading. Therefore, it could be 500-2,000 ppm.

[0037] The additive for side etching control which is the 6th gestalt of operation of

this invention contains at least one sort in thiazoles and triazoles further to one of the above-mentioned additives for side etching control.

[0038] To the ferric-chloride solution whose at least one sort in thiazoles and triazoles is an etching solution, 100–1,000 ppm and this better ** are added so that the range of 150–500 ppm may be satisfied, and that content is used for wet etching.

[0039] The reason for range limitation of the content in at least one sort of etching solutions is explained among thiazoles and triazoles below. In less than 100 ppm, side etching depressor effect [in / in a content / wet etching] is not fully discovered. If a content exceeds 1,000 ppm, it will become the cause of remaining to a ferric-chloride solution with un-dissolving, and making a spray nozzle blockading. Therefore, it could be 100–1,000 ppm.

[0040] About the reason for controlling side etching at the time of etching processing, although the additive for side etching control of this invention is not yet full, it is presumed as follows. the [which is specified to the periodic tables, such as oxygen (O), nitrogen (N), and sulfur (S), as a central element of the compound to combine in order to combine with the metal Cu which is copper foil used for a copper printed wired board and to form a difficulty solubility compound / the Vth group or] — to include VI group's element is needed. However, by not saying that the compound which has surely remarkable difficulty solubility is formed, if these elements are included, and using the compound which constitutes this invention, it combines with Metal Cu and a difficulty solubility compound is formed.

[0041] With the etching reagent containing the additive for side etching control of this invention, when spray etching of the copper foil is carried out, for example, a difficulty solubility compound is formed in the etching side of the copper foil which touches an etching reagent. At the pars basilaris ossis occipitalis of the hollow formed in copper foil of etching at this time, since the spray pressure of an etching reagent is large, while the film of a difficulty solubility compound is formed, it is removed continuously and etching advances. On the other hand, in the side section of said hollow, since the spray pressure of an etching reagent is small compared with a pars basilaris ossis occipitalis, the film of the formed difficulty solubility compound is hard to be removed. It is thought that etching stops being able to go on easily compared with a pars basilaris ossis occipitalis, and side etching depressor effect is discovered in the side section by this.

[0042] In addition, a well-known nonionic surface active agent, an anionic surfactant, alkylene glycol, glycol ether, etc. may be contained in the additive for side etching control of the 1st – the 6th gestalt of the above-mentioned operation as a dispersant.

[0043] (Example) The example of this invention is explained below. This invention is not limited to these examples.

[0044] Thickness:18micrometer copper foil was pasted up on one side of the glass epoxy group plate whose dimensions are thickness:1.5mm, width-of-face:210mm, and die-length:300mm, etching resist was applied on the surface of copper foil, after making the photo mask with which the circuit pattern was created beforehand apply and expose, dissolution removal of the etching resist for a non-exposed area was carried out, and the negative of a copper printed wired board with which the circuit pattern was formed was prepared as a sample. The circuit pattern on the front face of copper foil was formed as follows. the line the line breadth and line spacing of whose the line breadth and line spacing of a circuit pattern are equal, and are 30, 50, 75, and 100 micrometers — it formed ten circuits at a time, respectively.

[0045] The liquid density in 20 degrees C of solution temperature etched into the etching reagent the sample which is the negative of a copper printed wired board prepared as mentioned above using the example which added the additive for side etching control of this invention in this ferric-chloride solution using the ferric-chloride solution of a Baume 40 degrees, and the example of a comparison which added the additive for side etching control which separates from this invention. Other etching conditions are doubled and it is shown in Table 1. In addition, the example of a blank which etched the sample only on the conditions shown in Table 1 without completely adding the additive for side etching control in a ferric-chloride solution, in order to ask for rate of side etching control E (%) mentioned later was also produced.

[0046]

[Table 1]

No translation

[0047] After the stream washed the sample which performed etching processing for 5 minutes, it drained off water, it was immersed for 1 minute into the caustic-alkali-of-sodium water solution of 2% concentration warmed by 40-50 degrees C, and etching resist was removed. The stream washed the sample after etching-resist removal for about 5 minutes, and the rinse was further carried out with ion exchange water, and it dried.

[0048] The cross section of the sample which carried out desiccation processing was observed by the scanning confocal laser beam microscope (VK[by KEYENCE

CORP.]-8500 mold), and each dimension explained below was measured. Drawing 1 is the sectional view showing the copper printed wired board 10 after etching. In observation of a sample cross section, the cross-section dimension T of the copper foil 12 in the location (it is henceforth called the top section for convenience) which was in contact with etching resist 13 at the time of the cross-section dimension B of the copper foil 12 in the location (it is henceforth called the bottom section for convenience) which touches the glass epoxy group plate 11, and etching processing was measured.

[0049] In addition, when the line breadth of a circuit pattern is 50 micrometers, for example, the cross-section dimension B of the bottom section measured by the sample of said example of a blank etched on the conditions which show the additive for side etching control in Table 1 using the ferric-chloride solution which is not included at all. Since it is almost equal to the width of face W of the etching resist 13 set up as line breadth of a circuit, it is considered that the difference ($= B - T$) of the cross-section dimension B of the bottom section and the cross-section dimension T of the top section is mostly approximated to the amount of side etching.

[0050] The cross-section dimension of B1 and the top section is set to T1 for the cross-section dimension of the bottom section in the sample etched using the etching reagent containing the additive for side etching control of an example, and the etching reagent containing the additive for side etching control of the example of a comparison. When setting the cross-section dimension of B0 and the top section to T0 for the cross-section dimension of the bottom section in the sample etched using the etching reagent of the example of a blank, the value calculated by the degree type (1) is defined as rate of side etching control E (%). $E(\%) = 100 \times [(B0 - T0) - (B1 - T1)] / (B0 - T0) \quad (1)$

[0051] Rate of side etching control E (%) was evaluated for the engine performance which controls side etching of the additive for side etching control as an index. That is, the larger one of rate of side etching control E (%) estimated it as what is excellent in side etching control ability.

[0052] The class of additive for side etching control of an example and addition which were added in the ferric-chloride solution, and the class and addition of the additive for side etching control of the example of a comparison are shown in Table 2. Moreover, the result of having asked for rate of side etching control E (%) is shown according to Table 2.

[0053] In addition, the ratio shown in the column of the compound name in the additive 17-24 for side etching control with which it is the class of additive for side etching

control which is written by the column of a compound name, and it compounds and contains a compound all over Table 2, i.e., example numbers, and the example numbers 5 and 6 of a comparison is a weight ratio of the compound contained by compounding.

[0054]

[Table 2]

No translation

[0055] As shown in Table 2, in the example of this invention, rate of side etching control E (%) is 15% or more of high value, and the side etching control ability which rate of side etching control E (%) showed 20% or more of high value, and was excellent was discovered in the examples 17-24 which compound and contain especially a compound. On the other hand, in the example of a comparison, rate of side etching control E (%) was less than 10% of low value, and each was the result of side etching control ability being inferior compared with an example.

[0056]

[Effect of the Invention] According to this invention, the additive for side etching control of the copper printed wired board which is excellent in the side etching depressor effect in wet etching is realized. Since side etching is remarkably controlled when it is added by the suitable range for the ferric-chloride solution which is for example, an etching solution and the additive for side etching control of the copper printed wired board of this invention is used for wet etching, the circuit pattern of detailed line breadth can be mostly etched as a design value. Production of a copper printed wired board which has the circuit pattern wired by high density with detailed line breadth by this is attained. Therefore, it can improve and the degree of integration of IC can be contributed to the miniaturization of an electron device.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-306784

(P2003-306784A)

(43) 公開日 平成15年10月31日 (2003. 10. 31)

(51) Int. Cl.

識別記号

F I

ページ* (参考)

C 2 3 F 1/18

C 2 3 F 1/18

4 K 0 5 7

H 0 5 K 3/06

H 0 5 K 3/06

N 5 E 3 3 9

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2002-117884(P2002-117884)

(22) 出願日 平成14年4月19日 (2002. 4. 19)

(71) 出願人 000213840

朝日化学工業株式会社

大阪府中央区北浜4丁目7番28号

(72) 発明者 大田 幸次

大阪府大阪市城東区鳴野西4丁目1番24号

朝日化学工業株式会社内

(72) 発明者 澤井 一喜

大阪府大阪市城東区鳴野西4丁目1番24号

朝日化学工業株式会社内

(74) 代理人 100076557

弁理士 西教 圭一郎

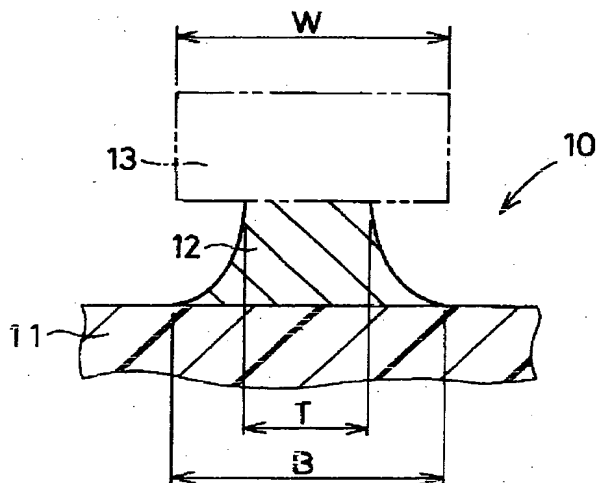
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 銅プリント配線板のサイドエッチング抑制用添加剤

(57) 【要約】

【課題】 湿式エッチングにおけるサイドエッチング抑制効果に優れ、微細な回路パターンの作製を可能にする銅プリント配線板のサイドエッチング抑制用添加剤を提供する。

【解決手段】 カルボニル基またはカルボキシ基を有する複素環式化合物、三重結合を有するグリコール類または三重結合を有するグリコール類の活性水素にエチレンオキシドを付加させた化合物、アルキルサルコシンまたはアルキルサルコシンのアルカリ金属塩および芳香族カルボン酸の無水物から成る群より選択される1種または2種以上を含む。このサイドエッチング抑制用添加剤が添加された塩化第二鉄溶液で湿式エッチングするとき、サイドエッチング量が抑制されるので、微細な線幅の回路パターンを有する銅プリント配線板が実現される。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 カルボニル基またはカルボキシル基を有する複素環式化合物を含むことを特徴とする銅プリント配線板のサイドエッチング抑制用添加剤。

【請求項2】 三重結合を有するグリコール類または三重結合を有するグリコール類の活性水素にエチレンオキサイドを付加させた化合物を含むことを特徴とする銅プリント配線板のサイドエッチング抑制用添加剤。

【請求項3】 アルキルサルコシンまたはアルキルサルコシンのアルカリ金属塩を含むことを特徴とする銅プリント配線板のサイドエッチング抑制用添加剤。

【請求項4】 芳香族カルボン酸の無水物を含むことを特徴とする銅プリント配線板のサイドエッチング抑制用添加剤。

【請求項5】 カルボニル基またはカルボキシル基を有する複素環式化合物、三重結合を有するグリコール類または三重結合を有するグリコール類の活性水素にエチレンオキサイドを付加させた化合物、アルキルサルコシンまたはアルキルサルコシンのアルカリ金属塩および芳香族カルボン酸の無水物から成る群より選択される2種以上を含むことを特徴とする銅プリント配線板のサイドエッチング抑制用添加剤。

【請求項6】 前記複素環式化合物は、クマリン、ウラシル、ニコチン酸、イソシンコメロン酸およびシドラジン酸からなる群より選択される1種または2種以上であることを特徴とする請求項1または5記載の銅プリント配線板のサイドエッチング抑制用添加剤。

【請求項7】 前記三重結合を有するグリコール類または三重結合を有するグリコール類の活性水素にエチレンオキサイドを付加させた化合物は、2-ブチン-1, 4-ジオール、2, 4, 7, 9-テトラメチル-5-デシン-4, 7-ジオールおよび2, 4, 7, 9-テトラメチル-5-デシン-4, 7-ジオールの1, 3~10モルエチレンオキサイド付加物からなる群より選択される1種または2種以上であることを特徴とする請求項2または5記載の銅プリント配線板のサイドエッチング抑制用添加剤。

【請求項8】 前記アルキルサルコシンまたはアルキルサルコシンのアルカリ金属塩は、N-ラウロイルサルコシン、N-ラウロイルサルコシンのナトリウム塩もしくはカリウム塩、N-オイレルサルコシンおよびN-オイレルサルコシンのナトリウム塩もしくはカリウム塩からなる群より選択される1種または2種以上であることを特徴とする請求項3または5記載の銅プリント配線板のサイドエッチング抑制用添加剤。

【請求項9】 前記芳香族カルボン酸の無水物は、無水フタル酸、無水トリメリット酸および無水ピロメリット酸からなる群より選択される1種または2種以上であることを特徴とする請求項4または5記載の銅プリン

ト配線板のサイドエッチング抑制用添加剤。

【請求項10】 さらにチアゾール類およびトリアゾール類のうち少なくとも1種を含むことを特徴とする請求項1~9のいずれかに記載の銅プリント配線板のサイドエッチング抑制用添加剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、銅プリント配線板のエッチング加工において、サイドエッチングの抑制を目的としてエッチング液に添加される銅プリント配線板のサイドエッチング抑制用添加剤に関する。

【0002】

【従来の技術】マイクロエレクトロニクスの中核を成す集積回路（IC）の製造に用いられる技術にプリント配線がある。プリント配線の施された基板の1種である銅プリント配線板について例示すると、銅プリント配線板は、電気絶縁性を有する樹脂基板またはガラス基板などの表面に銅箔を接着し、さらにたとえばフォトリソエッチングによって所望のパターンの銅箔回路を作製する。

【0003】フォトリソエッチングの概略を以下に説明する。（a1）樹脂基板の表面に接着された銅箔の表面にエッチングレジスト（耐食性樹脂被膜）の薄い層を形成する。（a2）エッチングレジストの表面に予め所望の回路パターンに作成したフォトリソマスクを重ねて露光する。（a3）エッチングレジストの感光した部分のみを溶液によって除去する。（a4）銅箔のみを溶解する溶液を用いて、前述のエッチングレジストが除去されて露出した部分の銅箔のみをエッチングにより溶解除去する。（a5）銅箔の回路パターン上に残留しているエッチングレジストを除去して、銅箔回路パターンを有する銅プリント配線板が作製される。

【0004】前述の工程（a4）におけるエッチングは、近年イオンやプラズマを用いるドライエッチングが適用されることもあるけれども、前述のような溶液をたとえばスプレーノズルから一定の圧力で噴射させるスプレーエッチングなどの湿式（ウェット）エッチングが一般的に多用されている。湿式エッチングは、等方性エッチングであるので、銅箔の厚み方向だけでなく、表面に平行な方向にもエッチングされるという特徴がある。

【0005】図2は、湿式エッチングにより作製された銅プリント配線板1の部分断面図である。等方性エッチングという特徴のある湿式エッチングでは、樹脂基板2上に接着された銅箔3は、エッチングレジスト4の存在していない回路パターンの線間隔G1よりも銅箔の表面に平行方向に距離Sだけ広がって余分にエッチングされる。このように銅箔3が、前記線間隔G1よりも余分にエッチングされることをサイドエッチング（またはアンダーカットともいわれる）と呼ぶ。

【0006】湿式エッチングにおいてサイドエッチングされる距離Sは、銅箔の厚みおよび回路パターンの線幅

によって影響を受け、銅箔の厚みが大きい程、また回路パターン線の線幅が狭い程大きくなることが知られている。

【0007】電子デバイス小型化の要求に従い、電子デバイスに実装されるICの集積度は増加する一方である。したがって、ICに用いられる回路パターン線の線幅は細くなるので、回路パターン線の精度を悪くするサイドエッチングは、できる限り小さくなるように抑制することが求められている。

【0008】このような問題に対応するために、回路パターン線の線幅に対する銅箔の厚み（アスペクト比）を小さくしたり、サイドエッチング発生を見込んでエッチングレジストにより形成される回路の線幅を予め大きくしておくなどの方法が採られているけれども、回路の導通性能と回路の線幅の微細化とを両立するには充分と言えない。

【0009】またサイドエッチングの抑制剤に関する先行技術には、たとえば特公昭50-20950、特開平2-149684および特開平6-57453などがある。特公昭50-20950は、エッチング液である塩化第二鉄溶液に、サイドエッチング抑制のために、チオ尿素またはその誘導体と非イオン界面活性剤を含む組成物、または前記組成物にさらに陰イオン界面活性剤を含む組成物を添加するものである。特開平2-149684は、塩化第二鉄溶液にサイドエッチング抑制のためにポリエチレンポリアミンを添加するものである。また特開平6-57453は、塩化第二鉄溶液に、サイドエッチング抑制のためにポリアミン化合物とポリエチレングリコールを含む組成物、または前記組成物にさらに2-アミノベンゾチアゾール系化合物を含む組成物を添加するものである。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、前述の先行技術には以下のような問題がある。前述のように電子デバイス小型化の要求に従い、ICの集積度は、2乃至3年で4倍に増加するといわれる。ICの集積度の増加に伴う回路パターン線の狭幅化が加速度的に進行することに対応して一層のサイドエッチングの抑制が求められており、このような現状を鑑みると先行技術に開示されるサイドエッチング抑制剤では、そのサイドエッチング抑制効果が充分とは言えないという問題がある。

【0011】本発明の目的は、湿式エッチングにおけるサイドエッチング抑制効果に優れ、微細な回路パターン線の作製を可能にする銅プリント配線板のサイドエッチング抑制剤を提供することである。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明は、カルボニル基またはカルボキシル基を有する複素環式化合物を含むことを特徴とする銅プリント配線板のサイドエッチング抑制剤である。

【0013】また本発明は、三重結合を有するグリコール類または三重結合を有するグリコール類の活性水素にエチレンオキシドを付加させた化合物を含むことを特徴とする銅プリント配線板のサイドエッチング抑制剤である。

【0014】また本発明は、アルキルサルコシンまたはアルキルサルコシンのアルカリ金属塩を含むことを特徴とする銅プリント配線板のサイドエッチング抑制剤である。

【0015】また本発明は、芳香族カルボン酸の無水物を含むことを特徴とする銅プリント配線板のサイドエッチング抑制剤である。

【0016】また本発明は、カルボニル基またはカルボキシル基を有する複素環式化合物、三重結合を有するグリコール類または三重結合を有するグリコール類の活性水素にエチレンオキシドを付加させた化合物、アルキルサルコシンまたはアルキルサルコシンのアルカリ金属塩および芳香族カルボン酸の無水物から成る群より選択される2種以上であることを特徴とする銅プリント配線板のサイドエッチング抑制剤である。

【0017】また本発明は、前記複素環式化合物は、クマリン、ウラシル、ニコチン酸、イソシンコメロン酸およびシドラジン酸からなる群より選択される1種または2種以上であることを特徴とする。

【0018】また本発明は、前記三重結合を有するグリコール類または三重結合を有するグリコール類の活性水素にエチレンオキシドを付加させた化合物は、2-ブチン-1, 4-ジオール、2, 4, 7, 9-テトラメチル-5-デシン-4, 7-ジオールおよび2, 4, 7, 9-テトラメチル-5-デシン-4, 7-ジオールの1, 3-10モルエチレンオキシド付加物からなる群より選択される1種または2種以上であることを特徴とする。

【0019】また本発明は、前記アルキルサルコシンまたはアルキルサルコシンのアルカリ金属塩は、N-ラウロイルサルコシン、N-ラウロイルサルコシンのナトリウム塩もしくはカリウム塩、N-オイレールサルコシンおよびN-オイレールサルコシンのナトリウム塩もしくはカリウム塩からなる群より選択される1種または2種以上であることを特徴とする。

【0020】また本発明は、前記芳香族カルボン酸の無水物は、無水フタル酸、無水トリメリット酸および無水ピロメリット酸からなる群より選択される1種または2種以上であることを特徴とする。

【0021】また本発明は、さらにチアゾール類およびトリアゾール類のうち少なくとも1種を含むことを特徴とする。

【0022】本発明に従えば、湿式エッチングにおけるサイドエッチング抑制効果に優れた銅プリント配線板のサイドエッチング抑制剤が実現される。本発明の

銅プリント配線板のサイドエッチング抑制用添加剤が、たとえばエッチング溶液である塩化第二鉄溶液に好適な範囲に添加されて湿式エッチングに用いられるとき、サイドエッチングが著しく抑制されるので、微細な線幅の回路パターンをほぼ設計値どおりにエッチングすることができる。このことによって、微細な線幅で高密度に配線される回路パターンを有する銅プリント配線板の作製が可能になる。したがって、ICの集積度を向上することができ、電子デバイスの小型化に寄与することができる。

【0023】

【発明の実施の形態】本発明の実施の第1形態である銅プリント配線板のサイドエッチング抑制用添加剤（以後、単にサイドエッチング抑制用添加剤と略称する）は、カルボニル基またはカルボキシル基を有する複素環式化合物であるクマリン、ウラシル、ニコチン酸、イソシンコメロン酸およびシドラジン酸からなる群より選択される1種または2種以上を含む。クマリン、ウラシル、ニコチン酸、イソシンコメロン酸およびシドラジン酸からなる群より選択される1種または2種以上を含むサイドエッチング抑制用添加剤は、エッチング溶液である塩化第二鉄溶液に対して、その含有量が200～5,000ppm、好ましくは500～1,000ppmの範囲を満足するように添加されて湿式エッチングに用いられる。

【0024】以下にカルボニル基またはカルボキシル基を有する複素環式化合物のエッチング溶液中における含有量の範囲限定理由について説明する。含有量が200ppm未満では、湿式エッチングにおけるサイドエッチング抑制効果が十分に発現されない。含有量が5,000ppmを超えると、塩化第二鉄溶液に対して未溶解のまま残ることまたは析出することがあり、スプレーノズルを閉塞させる原因となる。したがって、200～5,000ppmとした。

【0025】本発明の実施の第2形態であるサイドエッチング抑制用添加剤は、三重結合を有するグリコール類である2-ブチン-1,4-ジオール、2,4,7,9-テトラメチル-5-デシン-4,7-ジオールおよび三重結合を有するグリコール類の活性水素にエチレンオキサイドを付加させた化合物である2,4,7,9-テトラメチル-5-デシン-4,7-ジオールの1,3～10モルエチレンオキサイド付加物からなる群より選択される1種または2種以上を含む。

【0026】三重結合を有するグリコール類である2-ブチン-1,4-ジオール、2,4,7,9-テトラメチル-5-デシン-4,7-ジオールおよび三重結合を有するグリコール類の活性水素にエチレンオキサイドを付加させた化合物である2,4,7,9-テトラメチル-5-デシン-4,7-ジオールの1,3～10モルエチレンオキサイド付加物からなる群より選択される1種

または2種以上を含むサイドエッチング抑制用添加剤は、エッチング溶液である塩化第二鉄溶液に対して、その含有量が200～5,000ppm、好ましくは500～1,000ppmの範囲を満足するように添加されて湿式エッチングに用いられる。

【0027】以下に三重結合を有するグリコール類または三重結合を有するグリコール類の活性水素にエチレンオキサイドを付加させた化合物のエッチング溶液中における含有量の範囲限定理由について説明する。含有量が200ppm未満では、湿式エッチングにおけるサイドエッチング抑制効果が十分に発現されない。含有量が5,000ppmを超えると、塩化第二鉄溶液に対して未溶解のまま残ることまたは析出することがあり、スプレーノズルを閉塞させる原因となる。したがって、200～5,000ppmとした。

【0028】本発明の実施の第3形態であるサイドエッチング抑制用添加剤は、アルキルサルコシンまたはアルキルサルコシンのアルカリ金属塩であるN-ラウロイルサルコシン、N-ラウロイルサルコシンのナトリウム塩もしくはカリウム塩、N-オイレルサルコシンおよびN-オイレルサルコシンのナトリウム塩もしくはカリウム塩からなる群より選択される1種または2種以上を含む。

【0029】N-ラウロイルサルコシン、N-ラウロイルサルコシンのナトリウム塩もしくはカリウム塩、N-オイレルサルコシンおよびN-オイレルサルコシンのナトリウム塩もしくはカリウム塩からなる群より選択される1種または2種以上を含むサイドエッチング抑制用添加剤は、エッチング溶液である塩化第二鉄溶液に対して、その含有量が200～2,000ppm、好ましくは300～1,000ppmの範囲を満足するように添加されて湿式エッチングに用いられる。

【0030】以下にアルキルサルコシンまたはアルキルサルコシンのアルカリ金属塩のエッチング溶液中における含有量の範囲限定理由について説明する。含有量が200ppm未満では、湿式エッチングにおけるサイドエッチング抑制効果が十分に発現されない。含有量が2,000ppmを超えると、塩化第二鉄溶液に対して未溶解のまま残ることまたは析出することがあり、スプレーノズルを閉塞させる原因となる。したがって、200～2,000ppmとした。

【0031】本発明の実施の第4形態であるサイドエッチング抑制用添加剤は、芳香族カルボン酸の無水物である無水フタル酸、無水トリメリット酸および無水ピロメリット酸からなる群より選択される1種または2種以上を含む。無水フタル酸、無水トリメリット酸および無水ピロメリット酸からなる群より選択される1種または2種以上を含むサイドエッチング抑制用添加剤は、エッチング溶液である塩化第二鉄溶液に対して、その含有量が500～3,000ppm、好ましくは1,000～

2, 000ppmの範囲を満足するように添加されて湿式エッチングに用いられる。

【0032】以下に芳香族カルボン酸の無水物のエッチング溶液中における含有量の範囲限定理由について説明する。含有量が500ppm未満では、湿式エッチングにおけるサイドエッチング抑制効果が充分に発現されない。含有量が3, 000ppmを超えると、塩化第二鉄溶液に対して未溶解のまま残ることまたは析出することがあり、スプレーノズルを閉塞させる原因となる。したがって、500～3, 000ppmとした。

【0033】本発明の実施の第5形態であるサイドエッチング抑制用添加剤は、カルボニル基またはカルボキシル基を有する複素環式化合物、三重結合を有するグリコール類または三重結合を有するグリコール類の活性水素にエチレンオキシドを付加させた化合物、アルキルサルコシンまたはアルキルサルコシンのアルカリ金属塩および芳香族カルボン酸の無水物から成る群より選択される2種以上を含む。

【0034】ここで、カルボニル基またはカルボキシル基を有する複素環式化合物は、前述のようにクマリン、ウラシル、ニコチン酸、イソシンコメロン酸およびシドラジン酸からなる群より選択される1種または2種以上であり、また三重結合を有するグリコール類は2-ブチン-1, 4-ジオール、2, 4, 7, 9-テトラメチル-5-デシン-4, 7-ジオールから成る群より選択される1種または2種であり、三重結合を有するグリコール類の活性水素にエチレンオキシドを付加させた化合物は、2, 4, 7, 9-テトラメチル-5-デシン-4, 7-ジオールの1.3～10モルエチレンオキシド付加物であり、またアルキルサルコシンまたはアルキルサルコシンのアルカリ金属塩は、N-ラウロイルサルコシン、N-ラウロイルサルコシンのナトリウム塩もしくはカリウム塩、N-オイレルサルコシンおよびN-オイレルサルコシンのナトリウム塩もしくはカリウム塩からなる群より選択される1または2以上であり、また芳香族カルボン酸の無水物は、無水フタル酸、無水トリメリット酸および無水ピロメリット酸からなる群より選択される1種または2種以上である。

【0035】カルボニル基またはカルボキシル基を有する複素環式化合物、三重結合を有するグリコール類または三重結合を有するグリコール類の活性水素にエチレンオキシドを付加させた化合物、アルキルサルコシンまたはアルキルサルコシンのアルカリ金属塩および芳香族カルボン酸の無水物から成る群より選択される2種以上を含むサイドエッチング抑制用添加剤は、エッチング溶液である塩化第二鉄溶液に対して、その含有量が500～2, 000ppmの範囲を満足するように添加されて湿式エッチングに用いられる。

【0036】以下にカルボニル基またはカルボキシル基を有する複素環式化合物、三重結合を有するグリコール

類または三重結合を有するグリコール類の活性水素にエチレンオキシドを付加させた化合物、アルキルサルコシンまたはアルキルサルコシンのアルカリ金属塩および芳香族カルボン酸の無水物から成る群より選択される2種以上を含む組成物のエッチング溶液中における含有量の範囲限定理由について説明する。含有量が500ppm未満では、湿式エッチングにおけるサイドエッチング抑制効果が充分に発現されない。含有量が2, 000ppmを超えると、塩化第二鉄溶液に対して未溶解のまま残ることまたは析出することがあり、スプレーノズルを閉塞させる原因となる。したがって、500～2, 000ppmとした。

【0037】本発明の実施の第6形態であるサイドエッチング抑制用添加剤は、前述のいずれかのサイドエッチング抑制用添加剤に対してさらにチアゾール類およびトリアゾール類のうち少なくとも1種を含む。

【0038】チアゾール類およびトリアゾール類のうち少なくとも1種は、エッチング溶液である塩化第二鉄溶液に対して、その含有量が100～1, 000ppm、このましくは150～500ppmの範囲を満足するように添加されて湿式エッチングに用いられる。

【0039】以下にチアゾール類およびトリアゾール類のうち少なくとも1種のエッチング溶液中における含有量の範囲限定理由について説明する。含有量が100ppm未満では、湿式エッチングにおけるサイドエッチング抑制効果が充分に発現されない。含有量が1, 000ppmを超えると、塩化第二鉄溶液に対して未溶解のまま残ることがあり、スプレーノズルを閉塞させる原因となる。したがって、100～1, 000ppmとした。

【0040】本発明のサイドエッチング抑制用添加剤が、エッチング加工時においてサイドエッチングを抑制する理由については、未だ詳らかではないけれども、以下のように推定される。銅プリント配線板に用いられる銅箔である金属Cuに結合して難溶解性化合物を形成するためには、結合する化合物の中心元素として、酸素(O)、窒素(N)、硫黄(S)などの周期律表に規定される第V族または第VI族の元素を含むことが必要とされる。しかしながら、これらの元素を含めば必ず顕著な難溶解性を有する化合物が形成されるというのではなく、本発明を構成する化合物を用いることによって、金属Cuと結合して難溶解性化合物が形成される。

【0041】本発明のサイドエッチング抑制用添加剤を含むエッチング液によって、銅箔がたとえばスプレーエッチングされるとき、エッチング液に触れる銅箔のエッチング面には、難溶解性化合物が形成される。このときエッチングによって銅箔に形成される凹所の底部では、エッチング液のスプレー圧力が大きいので、難溶解性化合物の膜が形成されるとともに絶えず除去されてエッチングが進行する。一方前記凹所のサイド部では、底部に比べてエッチング液のスプレー圧力が小さいので、形成

された難溶解性化合物の膜が除去されにくい。このことによって、サイド部では、底部に比べてエッチングが進行しにくくなり、サイドエッチング抑制効果が発現されるものと思われる。

【0042】なお、前述の実施の第1～第6形態のサイドエッチング抑制用添加剤に、公知の非イオン界面活性剤、陰イオン界面活性剤、アルキレングリコール、グリコールエーテルなどが分散剤として含まれてもよい。

【0043】（実施例）以下に本発明の実施例を説明する。本発明は、これらの実施例に限定されるものではない。

【0044】寸法が、厚み：1.5mm、幅：210mm、長さ：300mmであるガラスエポキシ基板の片面に、厚み：18 μ mの銅箔を接着し、銅箔の表面にエッチングレジストを塗布し、回路パターンが予め作成されたフォトマスクを当てて露光させた後、非露光部分のエッチングレジストを溶解除去し、回路パターンの形成された銅プリント配線板の原板を試料として準備した。銅

箔表面の回路パターンは次のように形成された。回路パターンの線幅と線間隔とは等しく、その線幅および線間隔が、30、50、75および100 μ mである線状回路をそれぞれ10本ずつ形成した。

【0045】エッチング液に液温20℃における液比重が40度ボーメの塩化第二鉄溶液を用い、この塩化第二鉄溶液に本発明のサイドエッチング抑制用添加剤を添加した実施例と、本発明から外れるサイドエッチング抑制用添加剤を添加した比較例とを用いて、前述のように準備した銅プリント配線板の原板である試料をエッチングした。その他のエッチング条件を合わせて表1に示す。なお、後述するサイドエッチング抑制率E(%)を求めるために、塩化第二鉄溶液にサイドエッチング抑制用添加剤を全く添加しないで、表1に示す条件のみにて試料をエッチングしたブランク例も作製した。

【0046】

【表1】

エッチング液	塩化第二鉄溶液 40度ボーメ/20℃
エッチング加工時のエッチング液温度	50 \pm 1℃
スプレー圧力	2kgf/cm ²
スプレー時間	20秒

【0047】エッチング加工を施した試料を、流水によって5分間洗浄した後、水切りし、40～50℃に加温された2%濃度の苛性ソーダ水溶液中に1分間浸漬してエッチングレジストを除去した。エッチングレジスト除去後の試料を、流水で約5分間洗浄し、さらにイオン交換水でリンスして乾燥した。

【0048】乾燥処理した試料の断面を、走査型共焦点レーザ顕微鏡（株式会社キーエンス製VK-8500型）によって観察し、以下に説明する各寸法を測定した。図1は、エッチング後の銅プリント配線板10を示す断面図である。試料断面の観察では、ガラスエポキシ基板11に接する位置（以後、便宜上ボトム部と呼ぶ）における銅箔12の断面寸法Bと、エッチング加工時においてはエッチングレジスト13に接していた位置（以後、便宜上トップ部と呼ぶ）における銅箔12の断面寸法Tとを測定した。

【0049】なお、たとえば回路パターンの線幅が50 μ mの場合、サイドエッチング抑制用添加剤を全く含まない塩化第二鉄溶液を用いて表1に示す条件でエッチングした前記ブランク例の試料で測定されるボトム部の断面寸法Bは、回路の線幅として設定したエッチングレジスト13の幅Wとほぼ等しいので、ボトム部の断面寸法Bとトップ部の断面寸法Tとの差(=B-T)は、ほぼサイドエッチング量に近似するとみなされる。

【0050】実施例のサイドエッチング抑制用添加剤を

含むエッチング液、および比較例のサイドエッチング抑制用添加剤を含むエッチング液を用いてエッチングした試料におけるボトム部の断面寸法をB₁、トップ部の断面寸法をT₁とし、ブランク例のエッチング液を用いてエッチングした試料におけるボトム部の断面寸法をB₀、トップ部の断面寸法をT₀とすると、次式(1)によって求められる値を、サイドエッチング抑制率E(%)と定義する。E(%)=100×[(B₀-T₀)-(B₁-T₁)]/(B₀-T₀)…(1)

【0051】サイドエッチング抑制用添加剤のサイドエッチングを抑制する性能をサイドエッチング抑制率E(%)を指標として評価した。すなわちサイドエッチング抑制率E(%)の大きい方が、サイドエッチング抑制能に優れるものと評価した。

【0052】塩化第二鉄溶液に添加した実施例のサイドエッチング抑制用添加剤の種類および添加量と、比較例のサイドエッチング抑制用添加剤の種類および添加量とを表2に示す。またサイドエッチング抑制率E(%)を求めた結果を、表2に合わせて示す。

【0053】なお表2中において、化合物名の欄に表記されるものが、サイドエッチング抑制用添加剤の種類であり、化合物を複合して含むサイドエッチング抑制用添加剤、すなわち実施例番号17～24および比較例番号5、6における化合物名の欄に示される比は、複合して含まれる化合物の重量比である。

【0054】

【表2】

No.	化合物名	添加量 (ppm)	サイドエッチング 抑制率E(%)
1	クマリン	500	28.0
2	クマリン	1,000	29.3
3	ウラシル	1,000	25.3
4	ニコチン酸	500	25.1
5	ニコチン酸	1,000	25.3
6	イソジンコメロン酸	1,000	25.3
7	シトラジン酸	1,000	16.7
8	2-ブチン-1,4-ジオール	1,000	16.0
9	2,4,7,9-テトラメチル-5-デシン- 4,7-ジオール	1,000	16.9
10	2,4,7,9-テトラメチル-5-デシン- 4,7-ジオール(EO=3.5 モル付加物)	500	17.4
11	2,4,7,9-テトラメチル-5-デシン- 4,7-ジオール(EO=10 モル付加物)	1,000	21.3
12	N-ラウロイルサルコシン Na 塩	1,000	21.3
13	N-オレイルサルコシンK塩	300	15.7
14	無水フタル酸	2,000	15.5
15	無水トリメリット酸	1,000	23.3
16	無水ピロメリット酸	1,000	16.0
17	クマリン/ニコチン酸 (1:1)	1,000	31.0
18	無水トリメリット酸/クマリン (2:1)	2,000	29.8
19	2-ブチン-1,4-ジオール/クマリン (2:1)	2,000	28.6
20	ニコチン酸/2,4,7,9-テトラメチル-5-デシン-4,7-ジ オール(EO=10 モル付加物) (1:1)	1,000	27.5
21	N-ラウロイルサルコシンNa 塩/無水トリメリット酸 (1:1)	1,000	23.8
22	クマリン/2-アミノベンゾチアゾール (2:1)	1,000	33.3
23	クマリン/ベンゾチアゾール (2:1)	1,000	32.0
24	クマリン/2-アミノベンゾチアゾール/ベンゾチア ゾール (2:1:1)	2,000	35.5
1	チオ尿素	1,000	3.3
2	トリエチレンテトラミン	1,000	0.7
3	ホリエチレングリコール(MW 200)	1,000	1.3
4	2-アミノベンゾチアゾール	1,000	8.0
5	2-アミノベンゾチアゾール/チオ尿素 (1:1)	2,000	8.7
6	ホリエチレングリコール(MW 200)/2-アミノベン ゾチアゾール (1:1)	3,000	8.4

【0055】表2に示すように、本発明の実施例では、サイドエッチング抑制率E(%)が15%以上の高い値であり、特に化合物を複合して含む実施例17~24では、サイドエッチング抑制率E(%)が20%以上の高い値を示し、優れたサイドエッチング抑制能が発現された。一方比較例では、いずれもサイドエッチング抑制率E(%)が10%未満の低い値であり、実施例に比べてサイドエッチング抑制能の劣る結果であった。

【0056】

【発明の効果】本発明によれば、湿式エッチングにおけるサイドエッチング抑制効果に優れた銅プリント配線板のサイドエッチング抑制用添加剤が実現される。本発明の銅プリント配線板のサイドエッチング抑制用添加剤が、たとえばエッチング溶液である塩化第二鉄溶液に好適な範囲に添加されて湿式エッチングに用いられるとき、サイドエッチングが著しく抑制されるので、微細な

線幅の回路パターンをほぼ設計値どおりにエッチングすることができる。このことによって、微細な線幅で高密度に配線される回路パターンを有する銅プリント配線板の作製が可能になる。したがって、ICの集積度を向上することができ、電子デバイスの小型化に寄与することができる。

【図面の簡単な説明】

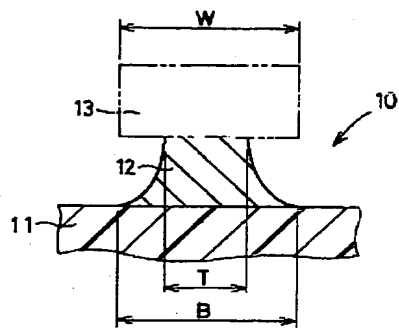
【図1】エッチング後の銅プリント配線板10を示す断面図である。

【図2】湿式エッチングにより作製された銅プリント配線板1の部分断面図である。

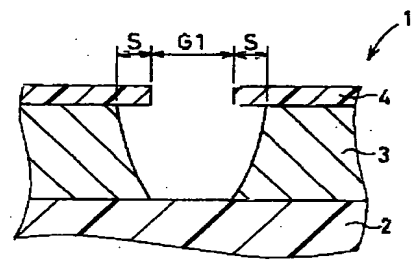
【符号の説明】

- 10 銅プリント配線板
- 11 ガラスエポキシ基板
- 12 銅箔
- 13 エッチングレジスト

【図1】



【図2】



フロントページの続き

Fターム(参考) 4K057 WA10 WA11 WA12 WA20 WB04
WE08 WFO6 WF10 WN01
5E339 AB02 AD01 AD03 BC02 BD06
BE13 BE17 CC01 CD01 CE12
CE19 CF15 GG02